

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

☐ Include in patent order**MicroPatent® Worldwide PatSearch:** Record 1 of 1

[no drawing available]

Family Lookup

JP09048934**ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION AND HARD COATING AGENT**

NIPPON KAYAKU CO LTD

Inventor(s): ;KANEKO KATSUICHI**Application No.** 07221226 , **Filed** 19950808 , **Published** 19970218**Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ultraviolet-curable resin compsn. for forming a nonshrinking hard coating film having good adhesive properties by compounding a specific (meth)acrylate, a high-mol. -wt. monomer having terminal double bonds, an acrylic polymer, and a photopolymn. initiator.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by homogeneously mixing a polyfunctional (meth)acrylate having two or more (meth)acryloyl groups (e.g. neopentyl glycol diacrylate), a high-mol.-wt. monomer having terminal copolymerizable double bonds and a number- average mol.wt. of 2,000-6,000, an acrylic polymer [e.g. a copolymer of (meth)acrylic acid and its alkyl ester], and a photopolymn. initiator. The (meth)acrylate, the high-mol.-wt. monomer, and the acrylic polymer are mixed in amts. of 95-50wt.%, 5-50wt.%, and 5-50wt.%, respectively, based on the solid content of the compsn. This compsn. is applied thin to the surface of a plastic to make the surface scratch-resistant and antireflecting and hardly curls a film even when applied to it.

Int'l Class: C09D00402 C08F29002 C08L03306 C09D13306**MicroPatent Reference Number:** 000978062

COPYRIGHT: (C) 1997 JPO

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

For further information, please contact:

[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-48934

(43)公開日 平成9年(1997)2月18日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/02	P D S		C 0 9 D 4/02	P D S
C 0 8 F 290/02	M R M		C 0 8 F 290/02	M R M
C 0 8 L 33/06	L H W		C 0 8 L 33/06	L H W
C 0 9 D 133/06	P F Z		C 0 9 D 133/06	P F Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-221226

(22)出願日 平成7年(1995)8月8日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 金子 勝一

埼玉県大宮市指扇領別所366-90

(54)【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物及びハードコート剤

(57)【要約】

【課題】紫外線によって硬化し、プラスチックとの密着性、耐摩耗性、耐溶剤性が良好で、カールの少ない樹脂組成物を得ること。

【解決手段】分子中に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化性多官能アクリレート(A)と末端に共重合可能な不飽和二重結合を有する高分子量モノマー(B)及び/又はアクリル系重合体(C)、及び光重合開始剤を含有することを特徴とする樹脂組成物及びハードコート剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化性多官能(メタ)アクリレート(A)と末端に共重合可能な不飽和二重結合を有する高分子量モノマー(B)及び/又はアクリル系重合体(C)、及び光重合開始剤を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】多官能(メタ)アクリレート(A)の含有量が95-50重量%の範囲にある請求項1の樹脂組成物。

【請求項3】末端に不飽和二重結合を有する高分子量モノマー(B)の含有量が5-50重量%の範囲にある請求項1の樹脂組成物。

【請求項4】アクリル系重合体(C)の含有量が5-50重量%の範囲にある請求項1の樹脂組成物。

【請求項5】フィラーを含有する請求項1の樹脂組成物。

【請求項6】請求項1ないし5のいずれか一項の樹脂組成物からなるハードコート剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック表面の耐擦傷性、表面反射防止性を付与する紫外線硬化性樹脂組成物及びハードコート剤に関するものであり、更に詳しくはポリエステル、アクリル、ポリカーボネート等のプラスチック表面の擦傷性、耐薬品性及び/又は表面反射防止性を有する紫外線硬化型樹脂組成物及びハードコート剤に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、プラスチック板やフィルムは自動車業界、家電業界を始めとして種々の産業界で大量に使われている。例えばフィルムについていうと、プラスチックのフィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアリレートフィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム、塩化ビニルフィルム等があるが、ポリエステルフィルムは種々の優れた特徴から最も広く使用されているフィルムの一種である。このポリエステルフィルムは、ガラスの飛散防止フィルム、あるいは自動車の遮光フィルム、電子材料的にはタッチパネル、あるいは冷蔵庫等家電製品のハウジングの鉄板にラミネートして化粧性を向上するために、さらにはホワイトボードの表面のフィルムとして広く用いられている。このようにプラスチックが大量に使われている理由はその加工性、透明性に加えて、軽量、安価等の理由による。しかしながらガラス等に比較して柔らかく、表面に傷が付きやすい等の欠点を有している。これらの欠点を改良するために表面にハードコート剤をコーティングすることが行われている。また、用途によっては、表面反射防止能のあるハードコート処理が必要である。

【0003】このハードコート剤として、従来よりシリ

コン系塗料、アクリル系塗料、メラミン系塗料等の熱硬化型のハードコート剤が用いられている。この中でも特にシリコン系ハードコート剤はハードネスが高く、品質が優れているために多用されてきた。メガネ、レンズなど高付加価値の製品には殆どこの系統のコート剤が使用されている。しかしながら、硬化時間が長く、高価であり連続的に加工するフィルムのハードコートには適しているとは言えない。また、シリコンハードコートに際して反射防止の為にフィラー添加する試みもなされているが加熱硬化型樹脂であるために加熱時にフィラーが凝集し透明性を損なわない範囲の低反射率コート品は得られていないのが現状である。

【0004】近年、紫外線硬化型のアクリル系ハードコート剤が開発され、利用されるようになった。紫外線硬化型ハードコート剤は紫外線を照射することによって直ちに硬化して硬い皮膜を形成するために加工処理スピードが速く、ハードネス、耐摩耗性等に優れた性質を持ち、トータルコスト的に安価になるので、今やハードコート分野の主流に成りつつある。特にポリエステル等のフィルムの連続加工には適している。

【0005】

【発明が解決使用とする課題】しかし、紫外線硬化型のハードコート剤は、プラスチック基材にたいして密着性が悪く、特に耐擦傷性を付与するために用いられる多官能アクリレートは、硬化収縮による内部ストレスにより密着性が低下する。このハードコート剤がフィルムに用いられた場合はこの硬化収縮のためにフィルムがカールするという欠点を有する。密着性を改善した組成のハードコート剤では、カールは防止されるものの、硬度や耐擦傷性、耐溶剤性等が不十分という欠点がある。また、この密着性を改善するために予め基材にコロナ処理、アンカー処理等の前処理をして密着性の向上を図るのが一般的であるが、コストが高くなり、又密着性の向上が不十分な場合もある。本発明は、上記の欠点を改善し、プラスチック表面に密着性の良好で耐擦傷性、耐溶剤性を付与し、さらにフィルムにおいてはカールしにくい、バランスのとれたハードコート用に適した紫外線硬化型樹脂組成物、及びさらに表面反射防止能をも有する紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題を解決するために鋭意検討の結果、分子中に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化性多官能(メタ)アクリレートと末端に共重合可能な不飽和二重結合を有する化合物及び/またはスチレン-アクリル系重合体を配合することによってプラスチック基材との密着性が向上し、フィルム基材においては、カールの少ない紫外線硬化型ハードコート剤が得られ、プラスチック基材に耐擦傷性、耐溶剤性を付与できることを見いだした。即ち、本発明は、

【0007】(1)分子中に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化性多官能(メタ)アクリレート(A)と末端に共重合可能な不飽和二重結合を有する高分子量モノマー(B)及び/又はアクリル系重合体(C)、及び光重合開始剤を含有することを特徴とする樹脂組成物、

(2)多官能(メタ)アクリレート(A)の含有量が95-50重量%の範囲にある(1)の樹脂組成物、

(3)末端に不飽和二重結合を有する高分子量モノマー(B)の含有量が5-50重量%の範囲にある(1)の樹脂組成物、

(4)アクリル系重合体(C)の含有量が5-50重量%の範囲にある(1)の樹脂組成物、

(5)フィラーを含有する(1)の樹脂組成物、

(6)上記(1)ないし(5)の樹脂組成物からなるハードコート剤、に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において使用する、分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化可能な多官能(メタ)アクリレート(A)の具体例としては、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1、6ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールポリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート、1、6ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレートなどのエポキシアクリレート、多価アルコールと多価カルボン酸及び/又はその無水物とアクリル酸とをエステル化することによって得られるポリエステルアクリレート、多価アルコール、多価イソシアネート及び水酸基含有アクリレートを反応させることによって得られるウレタンアクリレート、ポリシロキサンポリアクリレート等を挙げることができる。前記の重合性アクリレートは単独でもちいてもまたは2種以上混合して用いてもよく、その含有量は樹脂組成物の固形分中95-50重量%である。

【0009】本発明において使用する、末端に共重合可能な不飽和二重結合を有する高分子量モノマー(B)としては、例えば末端に(メタ)アクリロイル基を有する高分子化合物で、数平均分子量が1000~10000、好ましくは2000~6000程度のものがよい。高分子部分は主成分が、例えばスチレン重合体、スチレン/アクリロニトリル重合体、メチルメタアクリレート重合体、ブチルアクリレート重合体、シリコン重合体からなるものがあげられる。このような末端に(メタ)アクリロイル基を有する高分子化合物としては、例えばマクロモノマー(AS-6、AN-6、AA-6、AB

-6、AK-5:東亜合成化学工業(株)製を挙げることができ、その適正含有量は樹脂組成物の固形分中50-5重量%である。

【0010】本発明において使用する、アクリル系重合体(C)としては、例えば(メタ)アクリル酸とそのアルキルエステルとを必須成分として共重合させて成る(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体やスチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸及び/又はそのアルキルエステルとを必須成分として共重合させてなるスチレン/アクリル系共重合体等があげられ、その重量平均分子量が5000以上10000以下が好ましい。その適正含有量は、樹脂組成物の固形分中5-50重量%である。

【0011】本発明において使用する、光重合開始剤としては特に制限はなく各種公知のものを使用することができる。光重合開始剤の具体例としては、イルガキュア-184、イルガキュア-651(チバガイギー社製)、ダロキュア-1173(メルク社製)、ベンゾフェノン、などの光開始剤、ベンゾイル安息香酸メチル、P-ジメチル安息香酸エステル、チオキサントン、などを用いることができる。その適正含有量は、樹脂組成物の固形分中1-10重量%である。

【0012】尚、末端に共重合可能な不飽和二重結合を有する高分子量モノマー(B)とアクリル系重合体(C)を併用するときは、(B)と(C)の総量が樹脂組成物の固形分中5-50重量%となるように使用される。又、本発明の樹脂組成物には上記の成分に加え、必要によりレベリング剤、消泡剤等の添加剤を添加することもできる。

【0013】又、本発明の樹脂組成物には、表面反射防止能を付与するために、さらにシリカ等の無機系の微粉末フィラー、ベンゾグアナミン、ウレタンビーズなどの有機系の微粉末フィラーを添加すればよい。これらのフィラーは予め三本ロール、ダイノミルなどの分散機を使って紫外線硬化型樹脂(A)に分散化したものを用いるとよい。このフィラー樹脂に分散化する時、粘度が低く、分散安定性の良好な分散物を得るためにシランカップリング剤、カルボン酸系あるいはポリカルボン酸系、リグニンスルホン酸系、ポリアクリル酸系等の分散剤を使用する事が有効である。このフィラーの添加量は、要求される反射防止能によって任意に設定することができる。

【0014】本発明の樹脂組成物を製造するには、例えば上記各成分を均一に混合すればよい。尚、粘度が高すぎる場合には、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン等の希釈溶剤を適宜使用する。

【0015】本発明の樹脂組成物はハードコート剤としてプラスチックの表面に薄く塗布して使用される。プラスチックの表面にハードコート層を設けるには、例えばフィルムの場合は、グラビアコーター、リバースコータ

一、マイクロリバースグラビアコーター等でコーティングし、乾燥後紫外線を照射し、硬化させればよい。フィルム以外の場合は、ディッピング法や吹き付け法によって本発明の樹脂組成物をプラスチックの表面に塗布し、乾燥後紫外線を照射し、硬化させればよい。ハードコート層(塗膜)の厚さは好ましくは1~10 μ m、より好ましくは2~4 μ m程度である。

【0016】以下実施例で本発明を具体的に説明する。以下断わりのないかぎり部は、重量部を示す。

【0017】実施例1

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(紫外線硬化樹脂、KAYARAD DPHA(日本化薬(株)製))92部にマクロモノマーAN-6S(東亜合成(株)社製 固形分 50%)16部、光開始剤イルガキュア-184(チバガイギー社製)9部、スリッパ剤としてシリコン系のスリッパ剤SH-28PA(東レダウコーニング社製)を0.5部、酢酸エチル19部を混合し紫外線硬化型樹脂組成物(1)を得る。

【0018】実施例2

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート92部にマクロモノマーAA-2(固形分 40%)を16部、光開始剤イルガキュア-184(チバガイギー社製)9部、スリッパ剤としてSH-28PA(トーレダウコーニング社製)を0.5部、酢酸エチル17.4部を混合し紫外線硬化型樹脂組成物(2)を得る。

【0019】実施例3

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート88部にスチレン-アクリル系の共重合体を20部(固形分 60% 重量平均分子量17790)、光開始剤イルガキュア-184(チバガイギー社製)5部、スリッパ剤としてSH-28PAを0.5部、酢酸エチル18部を混合し紫外線硬化型樹脂組成物(3)を得る。

【0020】実施例4

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート50部、ペンタエリスリトールトリアクリレート(紫外線硬化樹脂、KAYARAD PET 30(日本化薬(株)製))42部にマクロモノマーAN-6Sを16部、光開始剤イルガキュア-184(チバガイギー社製)9部、スリッパ剤としてSH-28PAを0.5部、酢酸エチル19部を混合し紫外線硬化型樹脂組成物(4)を得る。

【0021】実施例5

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのウレタン変成物(紫外線硬化樹脂、KAYARAD ARC-97)89部、アクリル系共重合体(固形分50% 重量平均分子量12295)20部、イルガキュア-184、4部、スリッパ剤 SH-28PA 0.5部、酢酸エチル18部を混合して紫外線硬化型樹脂組成物(5)を得る。

【0022】実施例6

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40部、トリメチロールプロパントリアクリレート(紫外線硬化樹脂、KAYARAD TMPTA(日本化薬(株)製))25部、アクリル系共重合体(固形分60% 重量平均分子量12295)70部、イルガキュア-184、5部、スリッパ剤 SH-28PA 0.5部、酢酸エチル18部を混合して紫外線硬化型樹脂組成物(6)を得る。

【0023】実施例7

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート85部にシリカの微粉末(サイリシア 350、富士シリシア化学)27.1部、スチレン-マレイン酸系の分散剤20部にメチルイソブチルケトン27.1部を混合した後、三本ロールで混練しシリカの紫外線硬化型樹脂分散物(D)を得た。実施例1で得られた紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物(1)50部にこのシリカの分散物(D)を20部混合して紫外線硬化型樹脂組成物(7)を得た。

【0024】実施例8

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート85部にシリカの微粉末(サイリシア、富士シリシア化学 350)7.5部、ウレタンビーズ(根上工業社製)7.5部、スチレン-マレイン酸系の分散剤10部にメチルイソブチルケトンを18部混合した後、三本ロールで混練しシリカ及びウレタンビーズ含有の紫外線硬化型樹脂分散物(E)を得た。実施例1で得られた紫外線硬化型樹脂組成物(1)50部にこのシリカ及びウレタンビーズの分散物(E)を20部混合して紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物(8)を得た。

【0025】実施例9

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート80部にベンゾグアナミンの微粒子(エボスターMS、日本触媒製)20部にスチレン-マレイン酸系の分散剤10部にメチルイソブチルケトン15部と混合した後、三本ロールで混練しシリカ及びウレタンビーズ含有の紫外線硬化型樹脂分散物(F)を得た。実施例1で得られた紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物(1)50部にこのベンゾグアナミン樹脂の微粒子の分散物(F)を20部混合して紫外線硬化型樹脂組成物(9)を得た。

【0026】比較例1

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート100部に、光開始剤イルガキュア-184(チバガイギー社製)5部、スリッパ剤としてシリコン系のスリッパ剤SH-28PA(東レダウコーニング社製)を0.5部、酢酸エチル32部を混合し紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物(10)を得る。

【0027】比較例2

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート30部にマクロモノマーAN-6S(東亜合成(株)社製 固形分 50%)140部、光開始剤イルガキュア-184

(チバガイギー社製) 9部、スリップ剤としてシリコン系のスリップ剤SH-28PA(東レダウコーニング社製)を0.0.5部、を混合し紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物(11)を得る。

【0028】比較例3

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40部にスチレン-アクリル系の共重合体を100部(固形分 60% 重量平均分子量12295)、光開始剤イルガキュア-184(チバガイギー社製)5部、スリップ剤としてSH-28PAを0.5部、を混合し紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物(12)を得る。

【0029】実施例1-9及び比較例1-2で得られた紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物を酢酸エチルで固形分が50%に成るように希釈し、25 μ m及び50 μ mのポリエステルフィルムにコーティングし、乾燥後カーボンアークの紫外照射機で紫外線を照射し塗膜の膜厚(ハードコート層の厚さ)が2.8 μ mのポリエステルフィルムを得た。そのコーティングフィルムの物性(密着性、鉛筆硬度、耐摩耗性、耐溶剤性、カールの有無)を試験した。その結果を表1に示す。尚、各試験法は次のようにして行った。

【0030】密着性：ハードコート面にカッターナイフで1mm間隔の線を縦11本、横11本引き、計100個の柵目を作り、その上に24mm巾の粘着テープを密

表1

	密着性		鉛筆硬度	耐摩耗性	耐溶剤性			カール	
	a	b			(i)	(ii)	(iii)	(iv)	
実施例1.	○	○	2H	○	○	○	○	○	○
実施例2.	○	○	2H	○	○	○	○	○	○
実施例3.	○	○	1-2H	○-△	○	○	○	○	○
実施例4.	○	○	1-2H	○-△	○	○	○	○	○
実施例5.	○	○	2H	○	○	○	○	○	○
実施例6.	○	○	2H	○	○	○	○	○	○
実施例7.	○	○	2H	○	○	○	○	○	○
実施例8.	○	○	2H	○	○	○	○	○	○
実施例9.	○	○	2H	○	○	○	○	○	○
比較例1.	×	×	-	×	○	○	○	○	×
比較例2.	○	○	××	×	×	×	×	×	○
比較例3.	○	○	××	×	×	×	×	×	○

【0032】

○ : 非常に良好

○-△ : 良好

× : 不良

×× : 非常に悪い

【0033】表1から明らかなように、本発明の紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物の硬化物で被覆されたポ

リエステルフィルムは、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷、耐溶剤性が良好で、カールがなかった。

【0034】
【発明の効果】本発明により密着性、鉛筆硬度、耐摩耗性、耐溶剤性の良好な、またカールの少ないハードコート用に適した紫外線硬化型樹脂組成物が得られた。

着させ、素早く粘着テープを180°方向に強制剥離し、残存する柵目の数により評価する(五盤目テスト)。表1中、aは未処理ポリエステルフィルムでの、bはアンカー処理ポリエステルフィルムでの試験結果である。

鉛筆硬度：HEIDON(新東科学(株)製)の表面性試験器を用いて、JIS K. 5400に従って測定した。

耐摩耗性：HEIDON(新東科学(株)製)の表面性試験器を用いて、スチールウール#0000の上に200gの荷重をかけて、20往復させ、その表面の傷の状況を観察する。

耐溶剤性：加工したフィルムの試験片を溶剤の中に浸漬し、室温で24時間放置後、取り出して乾燥後コーティング層の変化、密着性を観察する。表1中、(i)はメチルエチルケトン、(ii)は酢酸エチル、(iii)はトルエン、(iv)はイソプロピルアルコールでの試験結果である。

カール：加工したフィルムを10X10cmの大きさに切り、平らな所に置いて、両端のカールの状態を観察する。

【0031】

【表1】

【0031】
【表1】

【0034】

【発明の効果】本発明により密着性、鉛筆硬度、耐摩耗性、耐溶剤性の良好な、またカールの少ないハードコート用に適した紫外線硬化型樹脂組成物が得られた。